



DEUTSCHES  
PATENTAMT

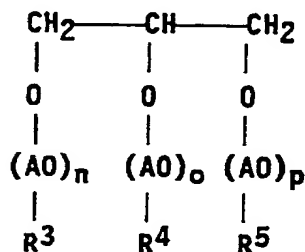
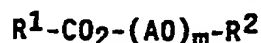
21 Aktenzeichen: 195 09 752.1  
22 Anmeldetag: 17. 3. 95  
43 Offenlegungstag: 19. 9. 96

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Krings, Peter, Dr., 47807 Krefeld, DE; Pastura,  
Amerigo, Dr., 58453 Witten, DE; Behler, Ansgar, Dr.,  
46420 Bottrop, DE; Greger, Manfred, 40599  
Düsseldorf, DE; Förster, Thomas, Dr., 40699 Erkrath,  
DE; Böcker, Monika, Dr., 42799 Leichlingen, DE;  
Sandkühler, Peter, Dr., 41812 Erkelenz, DE;  
Pfennig-Dahmen, Renate, 40239 Düsseldorf, DE

54 Verfahren zur Herstellung eines pulverförmigen Waschmittels

57 Es wird ein Verfahren zur Herstellung von verpreßten Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt und verpreßt wird, wobei man feste und flüssige Waschmittelbestandteile einsetzt und als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß die Niotenside mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkyloxylate mit den Formel I oder II



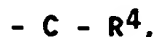
worin

R<sup>1</sup> für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht, R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sein können und für

Wasserstoff

oder 0

"



worin R<sup>4</sup> eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, steht, AO für eine C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyloxydeinheit steht, m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen, enthalten. Das Verfahren liefert feste Wasch- und Reinigungsmittel mit hohem Schüttgewicht, die eine gute Löslichkeit haben, wobei die Waschleistung nicht verschlechtert wird.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln sowie die nach diesem Verfahren hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel.

Granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit hohen Schüttgewichten und hohen Tensidgehalten sind bekannt und werden beispielsweise in den europäischen Patentanmeldungen EP 340 013, EP 352 892 und EP 460 925 beschrieben. Die in diesen Druckschriften beschriebenen Mittel werden durch Granuliertverfahren erhalten.

In der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 wird ein Verfahren zur Herstellung verdichteter Granulate beschrieben, die in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden können. Dabei wird ein homogenes Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Diese Anmeldung lehrt, daß als Plastifizier- und/oder Gleitmittel Tenside eingesetzt werden können. Dabei ist es möglich, daß die Plastifizier- und/oder Gleitmittel begrenzte Mengen an Hilfsflüssigkeiten enthalten. Zu diesen Hilfsflüssigkeiten zählen auch höher siedende, gegebenenfalls polyethoxylierte Alkohole, bei Raumtemperatur oder mäßig erhöhten Temperaturen fließfähige Polyalkoxylate und dergleichen.

Die in der voranstehend genannten internationalen Patentanmeldung hergestellten Wasch- und Reinigungsmittel enthalten anionische und nichtionische Tenside sowie gegebenenfalls Seife und weitere übliche Inhaltsstoffe. Als Aniontenside werden Alkylbenzolsulfate und Alkylsulfate genannt. Alkylbenzolsulfonate besitzen jedoch den Nachteil, daß sie aus petrochemischen Grundstoffen gewonnen werden. Alkylsulfate, insbesondere die Fettalkylsulfate, basieren zwar auf nachwachsenden fettchemischen Grundstoffen, doch ist andererseits bekannt, daß sie in hohen Mengen, das heißt in Mengen von oberhalb 8 Gew.-% zu Mitteln mit einem nicht akzeptablen Löseverhalten und insbesondere in Kombination mit Niotensiden, zu einem nicht akzeptablen Einspülverhalten führen können.

In der Internationalen Patentanmeldung WO 93/02176 wird ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht vorgeschlagen, worin man zur Verbesserung des Auflöseverhaltens und zur Erleichterung der Einarbeitung der Niotenside, die Niotenside in inniger Vermischung mit einem Strukturbrecher in einem Gewichtsverhältnis von flüssigem Niotensid: Strukturbrecher von 10 : 1 bis 1 : 2 einsetzt. Als Strukturbrecher können Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, deren Sulfate und/oder Disulfate, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate oder Mischungen aus diesen eingesetzt werden.

In der internationalen Patentanmeldung WO 94/13771 werden granulare Wasch- und Reinigungsmittel mit einem Schüttgewicht von 700 g/l und darüber beschrieben, welche einen hohen Tensidgehalt und Aniontenside mit gutem Abbauverhalten enthalten. Zur Verbesserung des Löseverhaltens und Einspülverhaltens wird vorgeschlagen, daß die granularen Wasch- und Reinigungsmittel 20 bis 55 Gew.-% an anionischen und nichtionischen Tensiden sowie gegebenenfalls einschließlich Seife enthalten, wobei der Gehalt der Mittel an C<sub>8</sub>—C<sub>22</sub>-Alkoholsulfaten, ethoxylierten Alkoholsulfaten, -Sulfofettsäureestern und Mischungen aus diesen oberhalb 8 Gew.-% liegt und das Gewichtsverhältnis aus diesen anionischen Sulfaten und/oder Sulfofettsäureestern zu Niotensiden 10 : 1 bis 1 : 1,25 betragen soll.

In der japanischen Patentanmeldung Heisei 6-116599 werden beispielsweise granulatförmige Waschmittel mit einer Schüttdichte von 0,5 bis 1,2 g/cm<sup>3</sup> beschrieben. Die Waschmittel enthalten zur Verbesserung ihrer Löslichkeit als nichtionische Tenside Fettsäurealkylesteralkoxylate.

Wie aus dem voranstehend beschriebenen Stand der Technik ersichtlich ist, wurden zahlreiche Versuche unternommen, die Löslichkeit der festen Wasch- und Reinigungsmittel zu erhöhen. Die der Löslichkeit von festen Wasch- und Reinigungsmitteln kann beispielsweise durch Erhöhung des Tensidgehalts erhöht werden. Die Erhöhung des Tensidgehalts, insbesondere beim Einsatz von nichtionischen Tensiden wie z. B. ethoxylierten fettalkoholen, führt häufig dazu, daß die festen Waschmittelteilchen verkleben, wodurch die Rieselfähigkeit und die Einspülbarkeit verschlechtert werden. Zur Verbesserung dieser Eigenschaften werden die Teilchen üblicherweise gecoated oder abgepulvert. Diese Maßnahme kann jedoch wiederum zu einer Verschlechterung der Löslichkeit führen. Hinzukommt, daß manche Tenside beim Lösen in Wasser oder beim Verdünnen ihrer Lösungen eine Gelphase bilden. Diese Gelbildung führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Einspülbarkeit und der Löslichkeit.

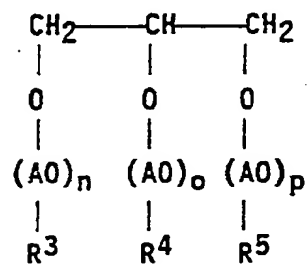
Ein weiteres Problem ist, daß feste Wasch- und Reinigungsmittel, die ein Tensidsystem enthalten, welches dem Mittel eine gute Löslichkeit und ein gutes Einspülverhalten in übliche Haushaltswaschmaschinen verleiht, häufig eine verschlechterte Waschkraft zeigen, so daß größere Mengen an Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden müssen.

Ein weiteres Ziel bei der Herstellung von Wasch- und Reinigungsmitteln ist es, Mittel mit hohen Waschkraftsubstanzengehalten zu liefern. Insbesondere, wenn Wasch- und Reinigungsmitteln mit geringerem Schaumvermögen hergestellt werden sollen, ist es möglich Schaumhibitoren zuzusetzen, wodurch jedoch die Kosten erhöht werden, oder den Tensidgehalt der Produkte zu senken, was jedoch zu einem erheblichen Verlust der Waschlösung führt.

Der vorliegenden Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von festen Wasch- und Reinigungsmitteln mit einem hohen Schüttgewicht zu entwickeln, die eine gute Löslichkeit und ein gutes Einspülverhalten in übliche Haushaltswaschmaschinen zeigen, wobei eine mindestens gleich gute Waschkraft gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten Wasch- und Reinigungsmitteln erhalten wird, und daß die festen Wasch- und Reinigungsmittel als Extrudate oder Tabletten mit erhöhtem Niotensidanteil hergestellt werden können, ohne daß diese verkleben.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von verpreßten Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt und verpreßt wird, wobei man feste und flüssige Waschmittelbestandteile einsetzt und als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt,

dadurch gekennzeichnet, daß die Niotenside mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkyloxyate mit den Formeln I oder II



(II)

worin

$R^1$  für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,  $R^2$  für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder

O

"

- C -  $R^4$ ,

worin

$R^4$  eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, steht,

AO für eine  $C_2 - C_4$ -Alkylenoxydeinheit steht,

m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen,

enthalten.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens können insbesondere Granulate und Tabletten erhalten werden.

Zur Herstellung von Granulaten ist ein Verfahren bevorzugt, worin zuerst ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt wird. Dieses feste, bevorzugt homogene Vorgemisch, wird unter Zusatz eines Plastifizierung- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungswelten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt. Der Strang wird direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten. Die Anwendung des hohen Arbeitsdrucks bewirkt die Plastifizierung des Vorgemisches bei der Granulatbildung und stellt die Schneidfähigkeit der frisch extrudierten Stränge sicher. Das Vorgemisch besteht wenigstens anteilsweise aus festen, vorzugsweise feinteiligen üblichen Inhaltsstoffen von Wasch- und Reinigungsmitteln, denen gegebenenfalls flüssige Bestandteile zugemischt sind. Die festen Inhaltsstoffe können durch Sprühtrocknung gewonnene Turmpulver, aber auch Agglomerate, die jeweils gewählten Mischungsbestandteile als reine Stoffe, die im feinteiligen Zustand miteinander vermischt werden, sowie Mischungen aus diesen sein. Im Anschluß daran werden gegebenenfalls die flüssigen Inhaltsstoffe zugegeben und dann das erfindungsgemäß ausgewählte Plastifizierungs- und/oder Gleitmittel eingemischt. Als Plastifizierung- und/oder Gleitmittel werden wäßrige Lösungen von polymeren Polycarboxylaten sowie hochkonzentrierte Aniontensidpasten und nichtionische Tenside bevorzugt. Zur ausführlichen Beschreibung des Verfahrens sowie der geeigneten Inhaltsstoffe des Vorgemisches und der geeigneten Plastifizierungs- und/oder Gleitmittels wird auf die Offenbarung der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 verwiesen.

In einer möglichen Ausführungsform dieses Verfahrens können die flüssigen Niotenside auch als flüssiger Bestandteil beziehungsweise als Plastifizierungs- und/oder Gleitmittel zu dem festen Vorgemisch zugegeben werden, oder sie sind eine Bestandteil einer festen Mischungskomponente des Vorgemisches, wobei diese feste Mischungskomponente aus einem Trägerbead bestehen kann, das mit der Lösung oder der Dispersion beaufschlagt wurde. Die Zugabe der flüssigen Komponente, das heißt nicht an ein Trägerbead gebunden, kann an jeder beliebigen Stelle des Verfahrens, zum Beispiel bei der Herstellung des Vorgemisches, aber auch bei der Verarbeitung des plastifizierten Vorgemisches, jedoch vor dem Durchtritt durch die Lochform (Lochdüsenplatte) erfolgen. Als Homogenisiervorrichtung können bevorzugt Kneter beliebiger Ausgestaltung, beispielsweise 2-Schnecken-Kneter gewählt werden. Der intensive Mischungsvorgang kann dabei bereits aus sich heraus zu einer gewünschten Temperatursteigerung führen. Dabei werden mäßig erhöhte Temperaturen von beispielsweise 60 bis 70°C in der Regel nicht überschritten. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Vorgemisch vorzugsweise kontinuierlich einem 2-Schnecken-Kneter (Extruder) zugeführt, dessen Gehäuse und dessen Extruder-Granulierkopf auf die vorbestimmte Extrudiertemperatur temperiert, beispielsweise auf 40 bis 60°C aufgeheizt sind. Unter der Schereinwirkung der Extruder-Schnecken wird das Vorgemisch bei Drucken von 25

bis 200 bar, vorzugsweise oberhalb 30 bar und insbesondere bei Drucken von 50 bis 180 bar verdichtet, plastifiziert, in Form feiner Stränge durch die Lochdüsenplatte im Extruderkopf extrudiert und schließlich das Extrudat mittels eines rotierenden Abschlagmessers vorzugsweise in kugelförmigen bis zylindrischen Granulatkörnern verkleinert. Der Lochdurchmesser in der Lochdüsenplatte und die Strangsnittlänge werden dabei auf die gewählte Granulatdimension abgestimmt. In dieser Ausführungsform gelingt die Herstellung von Granulaten einer im wesentlichen gleichmäßig vorbestimmbaren Teilchengröße, wobei im einzelnen die absoluten Teilchengrößen dem beabsichtigten Einsatzzweck angepaßt sein können. Im allgemeinen werden Teilchendurchmesser bis höchstens 0,8 cm bevorzugt. Wichtige Ausführungsformen sehen hier die Herstellung von einheitlichen Granulaten mit Durchmessern im Millimeterbereich, beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm und insbesondere im Bereich von 0,8 bis 3 mm vor. Das Länge/Durchmesser-Verhältnis des abgeschlagenen primären Granulats liegt dabei in einer wichtigen Ausführungsform im Bereich von 1 : 1 bis etwa 3 : 1. Weiterhin ist es bevorzugt, das noch plastische, feuchte Primärgranulat einem weiteren formgebenden Verarbeitungsschritt zuzuführen; dabei werden am Rohgranulat vorliegende Kanten abgerundet, so daß letztlich kugelförmige oder wenigstens annähernd kugelförmige Granulatkörner erhalten werden können. Falls gewünscht oder erforderlich, können in dieser Stufe geringe Mengen an Trockenpulver, beispielsweise Zeolithpulver wie Zeolith NaA-Pulver, mit verwendet werden. Diese Formgebung kann in marktgängigen Rondiergeräten, beispielsweise in Rondiergeräten mit rotierender Bodenscheibe, erfolgen. Vorzugsweise werden die Granulate dann einem Trocknungsschritt, beispielsweise einem Wirbelschichttrockner, zugeführt.

Es wurde festgestellt, daß extrudierte Granulate, welche Peroxyverbindungen als Bleichmittel, beispielsweise Perborat-Monohydrat enthalten, bei Zulufttemperaturen zwischen 80 und 150°C ohne Verlust an Aktivsauerstoff getrocknet werden können. Der Gehalt der getrockneten Granulate an freiem Wasser beträgt vorzugsweise bis etwa 3 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,1 bis 1 Gew.-%. Wahlweise ist es auch möglich, den Trocknungsschritt im direkten Anschluß an die Extrusion des Primärgranulats und damit zeitlich vor einer gewünschtenfalls vorgenommenen abschließenden Formgebung in einem Rondiergerät durchzuführen. Zur Erreichung eines erhöhten Schüttgewichts ist es von Vorteil, die getrockneten Granulate gegebenenfalls noch einmal mit feinteiligen Trockenpulvern abzapudern. Beispiele für derartige Trockenpulver sind wieder Zeolith-NaA-Pulver, aber auch gefällte oder pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise als Aerosil® oder Sipernat (Produkte der Firma Degussa) im Handel erhältlich sind. Bevorzugt sind hierbei auch hochkonzentrierte, mindestens 90gew.-%ige Fettalkoholsulfat-Pulver, die im wesentlichen, das heißt zu mindestens 90% aus Teilchen mit einer Teilchengröße kleiner als 100 µm bestehen. Insbesondere sind Mischungen aus Zeolith und Fettalkoholsulfat-Pulver bevorzugt.

Tabletten können beispielsweise derart hergestellt werden, daß man die Buildersubstanzen, bevorzugt amorphe, teilkristalline und/oder kristalline schichtförmige Natriumsilikate und gegebenenfalls alle anderen Bestandteile in einem Mischer miteinander vermischt und das Gemisch mittels herkömmlicher Tablettenpressen beispielsweise Exzentriertpressen, hydraulischen Pressen oder Rundläuferpressen mit Preßdrucken im Bereich von 1 bis 300 bar, vorteilhafterweise im Bereich von etwa 5 bis 200 bar und insbesondere zwischen 10 und 150 bar verpreßt. Vorzugsweise erfolgt die Verpressung dabei ohne die Zugabe von Wasser. In einer bevorzugten Ausführungsform können die zur Verpressung vorgesehenen Vorgemische jedoch durch Vermischen der einzelnen Inhaltsstoffe, die wenigstens anteilsweise in vorkonfektionierter Form als granulares Compound vorliegen, hergestellt. Hierzu zählen beispielsweise walzenkompaktierte kristalline schichtförmige oder amorphe Natriumsilikate, die gegebenenfalls mit flüssigen bis wachsartigen Komponenten, beispielsweise nichtionischen Tensiden imprägniert wurden. Insbesondere wird hierdurch eine wasserfreie Vorkonfektionierung ermöglicht, welche besonders vorteilhaft ist. Man erhält so problemlos bruchfeste und dennoch unter Anwendungsbedingungen ausreichend schnell lösliche Tabletten mit guter Bruchfestigkeit. Die Preßbedingungen sind im jeweiligen Fall üblicherweise auf die Einstellung der gewünschten Löslichkeit der Tablette bei gleichzeitig ausreichender Festigkeit bzw. Härte der Tablette zu optimieren. Dabei gilt in an sich bekannter Weise, daß höhere Preßdrücke eine Verminderung der Löslichkeit der Tablette bewirken. Bevorzugte Tabletten weisen eine Bruchfestigkeit von mindestens 55 N und insbesondere von mindestens 60 N auf. Es sind auch Tabletten mit Bruchfestigkeiten über 150 N möglich.

Als Raumform kommen praktisch alle sinnvollen handhabbaren Ausgestaltungsformen in Betracht, solange sie den Anforderung entsprechen, daß der Kontakt zur Tablettierapparatur während des Herstellungsprozesses relativ gering ist. Bevorzugt sind hierbei zylinderförmige Ausgestaltungen mit ovalem oder kreisförmigem Querschnitt der unten angegebenen Art. Vorzugsweise weist eine derart hergestellte Tablette ein Gewicht von 10 bis 120 g, insbesondere von 20 bis 100 g auf, wobei der Durchmesser der Tabletten üblicherweise kleiner als 100 mm ist. Bevorzugte Waschmitteltabletten weisen einen Durchmesser von maximal 80 mm und insbesondere von 30 bis 80 mm auf. Es ist jedoch auch möglich und insbesondere auch im Hinblick auf verbesserte Löslichkeiten bevorzugt, mehrere, also mindestens 2 Tabletten mit gleicher oder unterschiedlicher Zusammensetzung einzusetzen. Diese Tabletten besitzen vorzugsweise ein Gewicht von 10 bis 40 g, wobei Durchmesser von 20 bis 50 mm bevorzugt sind. Das Durchmesser/Höhe-Verhältnis der Tabletten soll dahingehend optimiert sein, daß eine möglichst geringe Abrasion an den vertikalen Wänden der Tablettierapparatur (hoher Durchmesser/geringe Höhe) mit einer ausreichenden Stabilität und einer nicht zu großen Oberfläche (kleiner Durchmesser/große Höhe) gewährleistet ist. Bevorzugte Durchmesser/Höhe-Verhältnisse der zylindrischen Preßlinge liegen bei etwa 0,5 : 1 bis 10 : 1, insbesondere bei 1 : 1 bis 8 : 1.

Erfindungsgemäß werden in dem beanspruchten Verfahren als eine flüssige Komponente Niotenside eingesetzt, wobei mehr als 50 Gew.-% der Niotenside Fettsäurealkylesteralkoxylate mit der Formel I sind.

Die in den erfindungsgemäßen pulverförmigen Waschmitteln eingesetzten Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I) können durch konventionelle Methoden hergestellt werden, wie z. B. durch Veresterung von Fettsäuren mit alkoxylierten niederen Alkylalkoholen oder niederen Hydroxyalkylalkoholen. Die Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I) können auch durch eine heterogen katalysierte Direktalkoxylierung von Fettsäurealkyl-

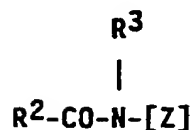
ester mit Alkylenoxid, insbesondere Ethylenoxid, hergestellt werden. Dieses Syntheseverfahren ist in WO 90/13533 und WO 91/15441 ausführlich beschrieben. Die dabei entstehenden Produkte zeichnen sich durch eine niedrige OH-Zahl aus, die Reaktion wird einstufig durchgeführt und man erhält hellfarbige Produkte. Vorzugsweise werden solche Fettsäurealkylesteralkoxylate der Formel (I) eingesetzt, die durch Ethoxylierung von Fettsäurealkylester entstehen, d. h. in denen AO in der Formel (I) für eine Ethylenoxeinheit und R<sup>3</sup> für eine kurzkettenige Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere für eine Methyl-, Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppe oder deren Isomeren steht. Die als Ausgangsstoffe dienenden Fettsäurealkylester können sowohl aus natürlichen Ölen und fetten gewonnen als auch auf synthetischem Wege hergestellt werden.

Sollen die erfindungsgemäßen pulverförmigen Waschmittel zur Entfernung lipophiler Anschmutzungen verwendet werden, wählt man bevorzugt Fettsäurealkylesteralkoxylate mit im erfindungsgemäßen Bereich liegendem niedrigen Ethoxylierungsgrad; sollen hydrophile Anschmutzungen entfernt werden, ist der Einsatz von Fettsäurealkylesterethoxylaten mit im erfindungsgemäßen Bereich liegenden höheren Ethoxylierungsgrad zweckmäßig.

Die Verbindungen mit den Formel I und II können allein oder im Gemisch mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden.

Als weitere nichtionische Tenside können auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel RO(G)<sub>x</sub> eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseeinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4. Die Alkylglykoside zeichnen sich dadurch aus, daß sie leicht abbaubar und somit ökologisch unbedenklich sind.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel III,



(III)

in der R<sup>2</sup>CO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R<sup>3</sup> für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht.

Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können. Hinsichtlich der Verfahren zu Ihrer Herstellung sei auf die US-Patentschriften US 1 985 424, US 2 016 962 und US 2 703 798 sowie die internationale Patentanmeldung WO 92/06984 verwiesen. Vorzugsweise leiten sich die Polyhydroxyfettsäureamide von reduzierenden Zuckern mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere von der Glucose ab.

Als weitere nichtionische Tenside können auch alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, Alkohole eingesetzt werden. Die ethoxylierten Alkohole leiten sich von primären Alkoholen mit vorzugsweise 9 bis 18 Kohlenstoffatomen ab und weisen durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol auf. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Der Alkoholrest kann linear oder in 2-Stellung methylverzweigt sein, bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthaltend so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. aus Kokos-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C<sub>9</sub>-C<sub>11</sub>-Alkohol mit 7 EO, C<sub>13</sub>-C<sub>15</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C<sub>12</sub>-C<sub>14</sub>-Alkohol mit 3 EO und C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohol mit 5 EO. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu den voranstehend genannten ethoxylierten Fettalkoholen können auch solche mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird auf den Einsatz von ethoxylierten Alkoholen verzichtet.

Im fertigen Mittel können die nichtionischen Tenside in einer Menge von 1 bis 25 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-% enthalten sein. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält das fertige Mittel Verbindungen mit der Formel I oder II in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird ein Gemisch von nichtionischen Tensiden eingesetzt, das mindestens 50% Fettsäurealkylesteralkoxylate mit der Formel I und Alkylpolyglykoside und/oder Polyhydroxyfettsäureamide mit der allgemeinen Formel II eingesetzt, wobei das Verhältnis der Fettsäurealkylesteralkoxylate zu den Alkylpolyglykosiden und/oder Polyhydroxyfettsäureamiden 1 : 1 bis 9 : 1, bevorzugt 1 : 1 bis 3 : 1 betragen kann.

Als weitere Komponenten können Strukturbrecher eingesetzt werden, sie sind aber in den erfindungsgemäßen Extrudaten nicht erforderlich um die Verarbeitbarkeit von Extrudaten zu verbessern. Als Strukturbrecher eignen sich besonders ethoxylierte C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Fettalkohole mit 20 bis 45 EO, vorzugsweise Talgfettalkohole mit 30 und 40 EO, Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol, Sulfate und/oder Disulfate von Polyethylenglykol oder

Polypropylenglykol, Sulfosuccinate und/oder Disulfosuccinate von Polyethylenglykol oder Polypropylenglykol oder Mischungen aus diesen. Die nichtionischen Tenside und die Strukturbrecher können in einem Verhältnis von nichtionischem Tensid zu Strukturbrecher von 1 : 1 bis 15 : 1 eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform werden feste Wasch- und Reinigungsmittel beansprucht, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden. Diese Wasch- und Reinigungsmittel zeigen eine verbesserte Lösegeschwindigkeit und ein verbessertes Einspülverhalten bei Temperaturen zwischen 15 und 60°C und insbesondere zwischen 20 und 45°C. Insbesondere werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Waschmittel bevorzugt, die 15 bis 55. Gew.-%, insbesondere 20 bis 55. Gew.-%, Tenside enthalten.

Neben den voranstehend beschriebenen Tensiden können auch anionische Tenside enthalten sein. Die anionischen Tenside können ausgewählt sein aus der Gruppe der  $C_6-C_{18}$ -Alkylsulfat,  $C_6-C_{18}$ -Alkylbenzolsulfonate,  $C_6-C_{18}$ -Alkylsulfonate,  $C_6-C_{18}$ -Alkylpolyglykoethersulfate, -Olefin-sulfonate,  $C_6-C_{18}$ -Alkylpolyglykoether-sulfonate, Glycerinethersulfonate, Glycerinethersulfate, Hydroxymischethersulfate, Monoglyceridsulfate, Sulfosuccinate, Sulfotriglyceride,  $C_6-C_{18}$ -Fettsäureamid-ethersulfate,  $C_6-C_{18}$ -Alkylcarboxylate, Fettsäureisethionate,  $N-C_6-C_{18}$ -Acyl-Sarconisate,  $N-C_6-C_{18}$ -Acyl-Tauride und -Methyltauride,  $C_6-C_{18}$ -Alkyloligoglucosidsulfate,  $C_6-C_{18}$ -Alkylphosphate, Fettsäureseifen sowie deren Mischungen.

Weitere mögliche anionische Bestandteile sind die sogenannten Disalze, welche durch Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten, überwiegend auf natürlichen Rohstoffen basierenden Fettsäuren durch Umsetzung mit Schwefeltrioxid und anschließende Überführung in die Alkalimetallsalze erhalten werden, wobei die Umsetzung gesättigter Fettsäuren zu Disalzen führt, die in -Stellung sulfoniert sind, während die Umsetzung ungesättigter Fettsäuren Disalze ergibt, die überwiegend innenständig an den ehemals doppelgebundenen C-Atomen sulfoniert sind. Diese Verbindungen lassen sich gut in pulverförmige Waschmittel einarbeiten. Bevorzugte Disalze leiten sich von Fettsäuren bzw. fettsäuregemischen insbesondere natürlichen Ursprungs ab, die eine C-Kettenlänge zwischen 8 und 18 und vorzugsweise zwischen 12 und 18 aufweisen.

Die anionischen Tenside können in Form ihrer Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin vorliegen.

Der Gehalt der erfindungsgemäß hergestellten Waschmittel an anionischen Tensiden beziehungsweise an anionischen Tensidgemischen beträgt vorzugsweise 5 bis 35, insbesondere 8 bis 30 Gew.-%. Die Aniontenside können dabei in fester, beispielsweise in sprühgetrockneter oder granulierter Form, oder in flüssiger bis pastöser Form eingesetzt werden. So ist es bevorzugt, die als Plastifizier- und/oder Gleitmittel eingesetzten Aniontenside in Form einer wäßrigen Tensidpaste in das Verfahren einzubringen.

Die nichtionischen und anionischen Tenside können in beliebigen Mischungen eingesetzt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Kombination aus den Verbindungen der Formeln I und II und gegebenenfalls weiteren nichtionischen Tensiden und  $C_6-C_{18}$ -Alkylsulfaten und/oder  $C_6-C_{18}$ -Alkylbenzolsulfonaten und/oder Monoglyceridsulfaten eingesetzt.

Das erfindungsgemäß hergestellte pulverförmige Waschmittel kann übliche Builder enthalten. Die Builder können im erfindungsgemäßen Mittel in einer Menge von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise in einer Menge von 15 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten sein.

Als Builder können beispielsweise feinkristalliner, synthetischer und gebundenes Wasser enthaltender Zeolith sowie Alkalisilikate eingesetzt werden. Als Zeolith ist Zeolith vom A-Typ in Waschmittelqualität bevorzugt. Geeignet sind auch Gemische aus Zeolith NaA und NaX, wobei der Anteil des Zeoliths NaX in derartigen Gemischen zweckmäßigerweise unter 30% liegt. Sie weisen praktisch keine Teilchen größer als 30 µm auf und bestehen vorzugsweise zu wenigstens 80% aus Teilchen einer Größe kleiner als 10 µm. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 µm (Meßmethode: Fraunhofer-Beugung; Mittelwert der Volumenverteilung), bevorzugt zwischen 1,5 und 4,5 µm, insbesondere zwischen 2,0 und 4,0 µm auf. Ihr Calciumbindevermögen, das nach den Angaben der deutschen Patentanmeldung 24 12 837 bestimmt wird, liegt im Bereich von 100 bis 200 mg CaO/g. Der Gehalt der Mittel an feinteiligem, insbesondere kristallinem, hydratisiertem Zeolith beträgt vorzugsweise 30 bis 65 Gew.-% und insbesondere 32 bis 45 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Der Zeolith weist im allgemeinen einen Wassergehalt von 17 bis 25 Gew.-% auf, vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-%.

Werden Alkalisilikate als Builder verwendet, so werden diese in der Regel als Feststoff und nicht in Form einer Lösung zugegeben. Sie können amorph oder kristallin vorliegen. Bevorzugte Alkalisilikate sind die Natriumsilikate, insbesondere die amorphen Natriumsilikate, mit einem molaren Verhältnis  $Na_2O:SiO_2$  von 1 : 2 bis 1 : 3,3. Derartige amorphe Alkalisilikate sind beispielsweise unter dem Namen Portil (Henkel) im Handel erhältlich. Weitere bevorzugte amorphe Silikate sind solche, die beispielsweise gemäß den deutschen Patentanmeldungen 44 00 024, 44 15 362, 44 06 591, 44 06 592 und 44 08 359 hergestellt werden können. Auch im Handel erhältliche Carbonat-Silikat-Compounds können eingesetzt werden. Als kristalline Silikate, die allein oder im Gemisch mit amorphen Silikaten vorliegen können, werden vorzugsweise kristalline Schichtsilikate der Formel (I)  $NaMSi_xO_{2x+y}H_2O$  eingesetzt, in denen M für Natrium steht, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung 164 514 beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der Formel (I) sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl  $\beta$ - als auch -Natriumdisilikate  $Na_2Si_2O_5 \cdot H_2O$  bevorzugt, wobei  $\beta$ -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung WO 91/08171 beschrieben ist. Der Gehalt der Mittel an Alkalisilikaten beträgt vorzugsweise 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz. Das Gewichtsverhältnis Zeolith: amorphes Silikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, beträgt vorzugsweise 4 : 1 bis 10 : 1. Die kristallinen Schichtsilikate werden vorzugsweise in Mengen von 1 bis 15 Gew.-% und insbesondere 2 bis 7 Gew.-% eingesetzt, wobei das Gewichtsverhältnis Zeolith zu kristallinem Schichtsilikat, jeweils bezogen auf wasserfreie Aktivsubstanz, mindestens 5 : 1 beträgt. In Mitteln,



die sowohl amorphe als auch kristalline Alkalisilikate enthalten, beträgt das Gewichtsverhältnis amorphes Alkalisilikat : kristallines Alkalisilikat vorzugsweise 1 : 2 bis 2 : 1 und insbesondere 1 : 1 bis 2 : 1.

Als weitere Gerüststoffe können auch polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren enthalten sein. Diese polymeren Carboxylate bzw. Carbonsäuren können im erfindungsgemäßen Waschmittel in einer Menge von 2 bis 15 Gew.-% vorliegen. Es kommen polymere Carboxylate bzw. polymere Carbonsäuren mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 350 in Form ihrer wasserlöslichen Salze, insbesondere in Form der Natrium- und/oder Kaliumsalze, in Betracht, wie Polyacrylate, Polyhydroxyacrylate, Polymethacrylate, Polymaleate und insbesondere Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid, vorzugsweise solche aus 50 bis 70% Acrylsäure und 50 bis 10% Maleinsäure. Die relative Molekülmasse der Homopolymeren liegt im allgemeinen zwischen 1000 und 100 000, die der Copolymeren zwischen 2000 und 200 000, vorzugsweise 50 000 bis 120 000, bezogen auf freie Säure. Ein besonders bevorzugtes Acrylsäure-Maleinsäure-Copolymer weist eine relative Molekülmasse von 50 000 bis 100 000 auf. Geeignete, wenn auch weniger bevorzugte Verbindungen dieser Klasse sind Copolymere der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Vinylethern, wie Vinylmethylethern, Vinylester, Ethylen, Propylen und Styrol, in denen der Anteil der Säure mindestens 50 Gew.-% beträgt. Anstelle der genannten Copolymere können auch Terpolymere oder Gemische aus Copolymeren und Terpolymeren eingesetzt werden. Diese organischen Builder können in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, enthalten sein.

Weitere brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die bevorzugt in Form ihrer Natriumsalze eingesetzten Polycarbonsäuren, wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäure, Aminocarbonsäure, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Waschmittel enthalten vorzugsweise Peroxybleichmittel und insbesondere Peroxybleichmittel in Kombination mit Bleichaktivatoren. Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser  $H_2O_2$  liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie  $H_2O_2$  liefernde persaurer Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperoxyazelaensäure oder Diperoxydodecandisäure. Die Waschmittel enthalten vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-% und insbesondere 10 bis 20 Gew.-% Bleichmittel, wobei bevorzugt Natriumperboratmonohydrat oder -tetrahydrat eingesetzt wird.

Um beim Waschen bei Temperaturen von 60°C und darunter eine verbesserte Bleichwirkung zu erreichen, können Bleichaktivatoren in die Präparate eingearbeitet werden, die mit  $H_2O_2$  organische Persäuren bilden. Beispiele hierfür sind N- oder O-Acyl-Verbindungen, beispielsweise mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin, acylierte Glykole, insbesondere Tetraacetylglukoluril, N-acylierte Hydantoine, Hydrazide, Triazole, Urazole, Diketopiperazine, Sulfurylamide und Cyanurate, außerdem Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, Carbonsäureester, insbesondere Natriumisononyloxybenzolsulfonat, und acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglucose. Der Bleichaktivator kann in bekannter Weise mit Hüllsubstanzen überzogen oder, gegebenenfalls unter Einsatz von Hilfsmitteln, granuliert oder extrudiert/pelletiert worden sein und gewünschtenfalls weitere Zusatzstoffe, beispielsweise Farbstoff, enthalten. Vorzugsweise enthält ein derartiges Granulat über 70 Gew.-%, insbesondere von 90 Gew.-% bis 99 Gew.-%, Bleichaktivator. Vorzugsweise wird ein Bleichaktivator eingesetzt, der unter den Waschbedingungen Peressigsäure bildet. Unter diesen ist mit Hilfe von Carboxymethylcellulose granuliertes Tetraacetylethylendiamin (TAED) mit mittleren Korngrößen von 0,01 bis 0,8 mm, wie es nach dem in der europäischen Patentschrift EP 037 026 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, und/oder granuliertes 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), wie es nach dem in der deutschen Patentschrift DD 2 55 884 beschriebenen Verfahren hergestellt werden kann, besonders bevorzugt. Es kann auch extrudiertes TAED eingesetzt werden, welches  $\geq 70$  Gew.-% TAED, 15 bis 25 Gew.-%  $C_{12-18}$ -Fettalkoholsulfat und 2 bis 6 Gew.-% Soda enthält. Der Gehalt an Bleichaktivatoren in den bleichmittelhaltigen Waschmitteln liegt in dem üblichen Bereich, vorzugsweise zwischen 1 und 10 Gew.-% und insbesondere zwischen 3 und 8 Gew.-%.

Weitere geeignete Inhaltsstoffe der erfindungsgemäßen Mittel sind wasserlösliche anorganische Salze wie Bicarbonate, Carbonate, amorphe Silikate oder Mischungen aus diesen; insbesondere Alkalicarbonat und Alkalisilikat, vor allem Natriumsilikat mit einem molaren Verhältnis  $Na_2O : SiO_2$  von 1 : 1 bis 1 : 4,5, vorzugsweise von 1 : 2 bis 1 : 3,5, eingesetzt. Der Gehalt der Mittel an Natriumcarbonat beträgt dabei vorzugsweise bis zu 20 Gew.%, vorteilhafterweise 5 und 15 Gew.-%. Der Gehalt der Mittel an Natriumsilikat beträgt im allgemeinen bis zu 10 Gew.-% und vorzugsweise zwischen 2 und 8 Gew.-%.

Zu den sonstigen Waschmittelbestandteilen, deren Anteil je nach Zusammensetzung der Waschmittel 0,1 bis 5 Gew.-% beträgt, zählen Schauminhibitoren, optische Aufheller, Enzyme, textilweichmachende Stoffe, Farb- und Duftstoffe. Es können auch Neutralsalze in einer Menge bis zu 20 Gew.-% enthalten sein, ihr Anteil ist bevorzugt  $\leq 10$  Gew.-%.

Ferner kann das Mittel zusätzliche Vergrauungsinhibitoren in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, enthalten. Als zusätzliche Vergrauungsinhibitoren sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise lösliche Stärkepräparate und z. B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Methylhydroxyethylcellulose und deren Gemische sowie Polyvinylpyrrolidon werden bevorzugt eingesetzt.

Als Enzyme kommen solche aus der Klasse der Proteasen, Lipasen, Amylasen, Cellulasen bzw. deren Gemische in Frage. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen, wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis* und *Streptomyces griseus* und *Humicola insolens* gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugs-

weise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase oder Protease und Cellulase oder aus Cellulase und Lipase oder aus Protease, Amylase und Lipase oder Protease, Lipase und Cellulase, insbesondere jedoch Cellulase-haltige Mischungen von besonderem Interesse. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Die Enzyme können an Trägerstoffen adsorbiert und/oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis etwa 2 Gew.-%, betragen.

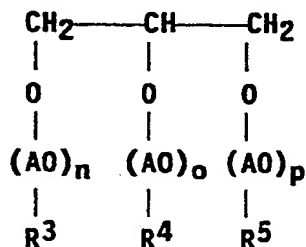
Geeignete Schauminhibitoren sind beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure. Mit Vorteil können auch Gemische verschiedener Schauminhibitoren verwendet werden, z. B. solche aus Silikonöl, Paraffinöl oder Wachsen. Vorzugsweise sind die Schauminhibitoren an eine granulare, in Wasser lösliche bzw. dispergierbare Trägersubstanz gebunden.

Die pulverförmigen Waschmittel können als optische Aufheller beispielsweise Derivate der Diaminostilben-disulfonsäure bzw. deren Alkalimetallsalze enthalten, die sich gut in die Dispersion einarbeiten lassen. Der maximale Gehalt an Aufhellern in den erfindungsgemäßen Mitteln beträgt 0,5 Gew.-%, vorzugsweise werden Mengen von 0,02 bis 0,25 Gew.-% eingesetzt.

Als Stabilisatoren insbesondere für Perverbindungen und Enzyme kommen die Salze von Polyphosphonsäuren, insbesondere 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure (HEDP) in Betracht.

Die Wasch- und Reinigungsmittel können einheitlich aus Extrudaten hergestellt werden, welche die obengenannten Inhaltsstoffe aufweisen. Die Mittel können jedoch auch aus einem Gemisch mehrerer verschiedener Granulate erhalten werden, von denen die erfindungsgemäßen Extrudate den Hauptbestandteil bilden. So können beispielsweise der Bleichaktivator, die Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. Dabei ist es bevorzugt, den Bleichaktivator und die Enzyme jeweils in kompakterer granularer Form, beispielsweise als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels einer Kneters der oben beschriebenen Ausgestaltung oder über eine Pelletpresse erhalten werden, einzusetzen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines schwachschäumenden festen Wasch- und Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt und verpreßt wird, wobei man feste und flüssige Waschmittelbestandteile einsetzt und als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß die Niotenside mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkyloxylate mit den Formeln I oder II



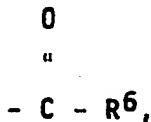
(II)

worin

$R^1$  für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,

$R^2$  für eine geradkettige oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,

$R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder



worin  $R^6$  eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, steht,

AO für eine  $C_2 - C_4$ -Alkylenoxydeinheit steht,

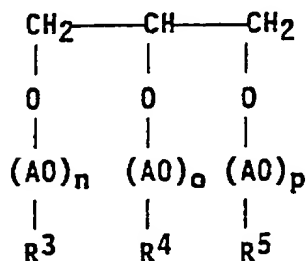
m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen,

enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines festen schäumenden Wasch- und Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt und verpreßt wird, wobei man feste und flüssige Waschmittelbestandteile einsetzt und als



festen Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß die Niotenside mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkyloxylate mit den Formeln I oder II



(II)

worin

$R^1$  für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,

$R^2$  für Wasserstoff steht,

$R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder

O

"

- C -  $R^6$ ,

worin  $R^6$  eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß  $R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  nicht gleichzeitig Wasserstoff und nicht gleichzeitig eine Alkylgruppe sind, steht,

AO für eine  $C_2 - C_4$ -Alkylenoxydeinheit steht,

m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen,

enthalten.

## Beispiele

### 1. Herstellung der Waschmittel

Es wurden Mittel mit unterschiedlichen Fettsäurealkylesteralkyloxylaten und Aniontensiden hergestellt. Die Vergleichsrezepturen enthalten Fettalkoholderivate. Die Grundrezeptur ist in Tabelle 1 wiedergegeben, Tabelle 2 enthält die verschiedenen Fettsäurealkylesteralkyloxylate und Aniontenside sowie die in den Vergleichsrezepturen eingesetzten Fettalkoholderivate.

Die Mittel mit der in Tabelle 1 angegebenen Zusammensetzung wurden gemäß der Lehre der internationalen Patentanmeldung WO 91/02047 extrudiert. Dabei wurden das Enzym und gegebenenfalls der Bleichaktivator in granularer Form nachträglich zum Extrudat hinzugefügt.

Tabelle 1

Komponente	Menge (Gew.-%)
Aniontensid	12,0
Fettsäurealkylesteraalkyloxylat bzw. Fettalkoholderivat	13,0
Na-Seife	0,8
Polyethylenglykol MW 400	2,0
Zeolith	28,0
Polycarboxylat	3,0
Na-Wasserglas	2,0
Bleichaktivator	6,0
Protease	1,24
Lipase	1,00
Parfüm	0,45
Silikonentschäumer	0,6
Wasser und Salze aus Rohstoffen	ad 100

Tabelle 2

Rezeptur-Nr.	Nichtionisches Tensid		Anionisches Tensid
	Fettaalkoholderivat	Fettsäurealkylesteralkyloxylat	
1		C <sub>12/18</sub> -Fettsäuremethylester x 5 E0	C <sub>12/18</sub> -Fettaalkoholsulfat
2		C <sub>12/18</sub> -Fettsäuremethylester x 4,5 E0	"
3		C <sub>12/18</sub> -Fettsäuremethylester x 6 E0	"
4		C <sub>12/18</sub> -Fettsäuremethylester x 12 E0	"
5		C <sub>12/18</sub> -Fettsäure-n-butylester x 12 E0	"
6		C <sub>16/18</sub> -Fettsäuremethylester x 5 E0	"
7		C <sub>12/18</sub> -Fettsäuremonoglycerid x 9 E0	"
8		Sojafettsäuretriglycerid x 25 E0 (Doppelbindungen in der Sojafettsäure sind epoxydiert)	"
V1 (Vergl.)	Na-C <sub>12/18</sub> -Fettaalkohol x 5 E0	-	"
9	-	C <sub>12/18</sub> -Fettsäureethylester x 12 E0	C <sub>11/13</sub> -Alkylbenzolsulfonat
10	-	C <sub>12/18</sub> -Fettsäure-n-butylester x 12 E0	"
V2 (Vergl.)	Na-C <sub>12/18</sub> -Fettaalkohol x 5 E0	-	"

Das Gelverhalten, die Löslichkeit und das Einspülverhalten der in den Tabelle 1 und 2 genannten Rezepturen wurde bestimmt.

#### Gelverhalten

Zur Bestimmung des Gelverhaltens wurden 25 g des Mittels in ein 400-ml-Becherglas mit 200 ml Wasser ohne Rühren zügig gegeben. Die Gelbildung wurde beobachtet. Die Menge des gebildeten Geles wurde mit Noten von 0 bis 6 bewertet, wobei die Noten wie folgt vergeben wurden:

1 keine Gelbildung

2 Viskositäterhöhung ohne Gelbildung, die sich von selbst zurückbildet

- 3 Gelbildung, die sich nach kurzem Umrühren mit dem Glasstab auflöst  
 4 leichte Gelbildung, das Gel setzt sich am Glasrand ab und verflüssigt sich unter Fingerdruck  
 5 leichte Gelbildung, das Gel setzt sich am Glasrand ab und läßt sich unter Fingerdruck nicht verflüssigen  
 6 starke Gelbildung, Gel läßt sich am Glasstab aus dem Wasser ziehen.

## Bestimmung des Löseverhaltens

In einer Schüssel wurden 32 g des Mittels in 4 l Wasser (16° d) bei einer Temperatur von 30°C 15 Sekunden mit der Hand vorgelöst. Dann wurde ein Nicki-Pullover dreimal untergetaucht, gedrückt und um 90° gedreht. Nach einer Minute wurde der Pullover aus der Waschlauge genommen und ausgewrungen. Die Waschlauge wurde abdekantiert, die Rückstände auf ein Sieb überführt und bei 40°C getrocknet. Die Rückstände werden in Gew.-% angegeben.

Die Löslichkeit wurden bei unterschiedlichen Korngrößen K bestimmt:

- A:  $1,6 > K > 1,25$  mm  
 B:  $1,25 > K > 1,0$  mm  
 C:  $1,0 > K > 0,8$  mm

Die Versuchsergebnisse des Gelverhaltens und der Löslichkeit sind in Tabelle 3 wiedergegeben.

## Schaumverhalten

Die Schaumprüfung wurde bei einer Temperatur von 60°C und einer Wasserhärte von  $16 \pm 2^\circ \text{d}$  durchgeführt. Das Mittel wurde in einer Konzentration von 45,9 g/l Wasser dosiert. Die Menge des gebildeten Schaumes wurde mit Noten von 0 bis 6 bewertet, wobei die Noten wie folgt vergeben wurden:

- 0 kein Schaum  
 1 Schaum im Bullauge der Waschmaschine gerade sichtbar  
 3 Bullauge der Waschmaschine bis zur Hälfte mit Schaum bedeckt  
 5 Bullauge der Waschmaschine nahezu vollständig mit Schaum bedeckt  
 6 Übersäumen, d. h. Austreten des Schaums aus der Waschmaschine.

Tabelle 3

Rezeptur-Nr.	Gelverhalten	Löslichkeit		
		A	B	C
1	1,5	15	10	6
2	1,5	11	5	5
3	1,5	10	6	4
4	2	9	3	4
5	1	6	2	2
6	2,5	7	3	2
7	2,5	20	12	7
8	1	11	5	2
V1	6	32	24	14
9	2	10	5	5
10	1	7	2	1
V2	6	25	14	7

## Einspülverhalten

Zur Bestimmung des Einspülverhaltens der Extrudate wurden 80 g der Extrudate in die Einspülrinnen der handelsüblichen Waschmaschinen Elektrolux Öko 3, Quelle Privileg 1100 und Miele Novotronic W717 gegeben und nach einer Ruhezeit von 1 Minute bei einem Druck von 0,5 bar 12,7 l, 11,7 l bzw. 13,1 l Wasser eingespeist.

Die Menge des danach verbliebenen Rückstands wurde jeweils ausgewogen. Der in Tabelle 4 angegebene Wert ist der Durchschnittswert aus diesen 3 Messungen.

Einspülbarkeit in die Einspülkammer:

A: Anfangswert

B: Nach 4 Wochen Lagerung bei Raumtemperatur

C: Nach 4 Wochen Lagerung in der Klimazelle bei 80% rel. Luftfeuchtigkeit und 30°C.

Tabelle 4

Rezeptur-Nr.	Einspülbarkeit		
	A	B	C
1	3	0,5	1
2	4	2	2
3	5	3	2
4	7	7	5
5	3	2	1
6	4	3	1
7	3	0,5	0,5
8	5	4	2
V1	23	23	24
9	5	3	2
10	4	3	2
V2	19	15	16

#### Waschkraft

Die Prüfung der Waschleistung erfolgte unter praxisnahen Bedingungen in Haushaltswaschmaschinen. Hierzu wurden die Maschinen mit 3,5 kg normal verschmutzter Haushaltswäsche (Bettwäsche, Tischwäsche, Leibwäsche) und 0,5 kg Testgewebe beschickt. Als Testgewebe wurden Streifen aus standardisiertem Baumwollgewebe (Wäscheforschungsanstalt Krefeld), Nessel Wirkware (Baumwolltricot) und Frotteegewebe verwendet.

#### Waschbedingungen

Leitungswasser von 23° d (Äquivalent 230 mg CaO/l), Hauptwaschgang 8,0 g/l bei 30°C (Aufheizzeit 60 Minuten, 15 Minuten bei 90°C), Flottenverhältnis (kg Wäsche: Liter Waschlauge im Hauptwaschgang) 1:4, fünfmaliges Nachspülen mit Leitungswasser, Abschleudern und Trocknen.

Die Testgewebe waren mit fett-/Pigment-Anschmutzungen versehen. Die Waschwirkung wird durch Messung der Remission bestimmt. (Messung des Weißgrades: Zeiss-Reflektometer, 465 nm, Ausblendung des Aufheller-Effektes). Die Versuche wurden jeweils sechsmal wiederholt. Die angegebenen Remissionswerte sind die Durchschnittswerte über alle Messungen. Das gewaschene Testgewebe wurde auf den Restfettgehalt untersucht. Die ermittelten Werte sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. Aus dieser Tabelle geht hervor, daß mit dem erfindungsgemäßen Waschmittel die größte Menge an Fett auf dem Testgewebe entfernt werden konnte.

Die Waschkraft und das Schaumverhalten der Beispiele 1 bis 6, 9 und 10 wurde mit den Vergleichsbeispielen V1 und V2 verglichen. Außerdem wurde für diese Beispiele das Schaumverhalten getestet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 dargestellt:

A: Anfangswert

B: Nach 16 Wochen Lagerung in der Klimazelle bei 80% rel. Luftfeuchtigkeit und 30°C.

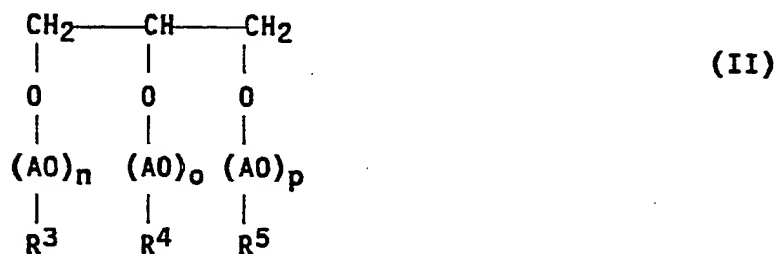
Tabelle 5

Rezeptur-Nr.	Waschkraft		Schaumverhalten	
	A	B	A	B
1	62	63	0	0
2	60	62	0	0
3	62	60	0,1	0
4	61	60	0,2	0,2
5	62	62	0,1	0,1
6	60	61	0	0
V1	61	61	4,5	4,5
9	61	60	0,2	0,2
10	62	61	0,1	0,1
V2	61	61	4,5	4,5

Aus den voranstehenden Versuchsergebnissen wird deutliche, daß die erfindungsgemäßen Rezepturen eine verbesserte Löslichkeit und Einspülbarkeit aufweisen als die Vergleichsrezepturen. Die Waschkraft bleibt erhalten und ist mindestens so gut ist wie bei den Vergleichsrezepturen, wobei auch nach 8 Wochen Lagerung keinen Verschlechterung gegenüber dem aus dem Stand der Technik bekannten Mittel eintritt. Das Schaumverhalten kann je nach Bedarf eingestellt werden.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von verpreßten Wasch- und Reinigungsmitteln mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt und verpreßt wird, wobei man feste und flüssige Waschmittelbestandteile einsetzt und als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Niotenside mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkyloxylate mit den Formeln I oder II

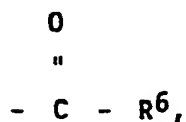


worin

$R^1$  für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,

$R^2$  für Wasserstoff oder eine geradkettige oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,

$R^3$ ,  $R^4$  und  $R^5$  gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder



worin



R<sup>6</sup> eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, steht, AO für eine C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylenoxydeinheit steht, m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30, insbesondere 3 bis 12, stehen, 5  
enthalten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch unter Zusatz eines Plastifizier- und/oder Gleitmittels über Lochformen mit Öffnungsweiten der vorbestimmten Granulatdimension bei hohen Drucken zwischen 25 und 200 bar strangförmig verpreßt und der Strang direkt nach dem Austritt aus der Lochform mittels einer Schneidevorrichtung auf die vorbestimmte Granulatdimension zugeschnitten 10  
wird.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Vorgemisch zu Tabletten verpreßt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als nichtionische Tenside ein Gemisch aus Fettsäurealkylesteralkoxylaten der Formel I und von Alkylpolyglykosiden und/oder Polyhydroxyfettsäureamiden einsetzt, wobei das Verhältnis der Fettsäurealkylesteralkoxylate zu den Alkylpolyglykosiden und/oder Polyhydroxyfettsäureamiden 1 : 1 bis 9 : 1 beträgt. 15

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Aniontenside in fester oder flüssiger bis pastöser Form einsetzt.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man Tenside in Mengen von 20 bis 55 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt. 20

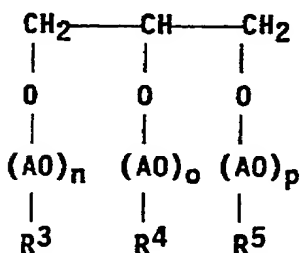
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man als feste Bestandteile Bleichmittel, vorzugsweise Perborat-Monohydrat oder Natriumpercarbonat, in Mengen von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Mittel, einsetzt.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß Bleichaktivatoren, Enzyme sowie Farb- und Duftstoffe nachträglich zu den Extrudaten zugemischt werden. 25

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Bleichaktivator und die Enzyme in kompakter Form als jeweils separat hergestellte Extrudate, die mittels eines Kneters oder über eine Pelletpresse erhalten werden, eingesetzt werden.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Schüttgewicht der Wasch- und Reinigungsmittel zwischen 600 und 1000 g/l einstellt. 30

11. Verfahren zur Herstellung eines festen schwachschäumenden Wasch- und Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt und verpreßt wird, wobei man feste und flüssige Waschmittelbestandteile einsetzt und als feste Bestandteile Aniontenside, Builder-substanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß die Niotenside mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkoxylylate mit den Formeln I oder II 35



(II)

worin 50

R<sup>1</sup> für eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen steht,

R<sup>2</sup> für eine geradkettige oder verzweigt-kettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen steht,

R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sein können und für Wasserstoff oder 55

O

"

- C - R<sup>6</sup>,

worin 60

R<sup>6</sup> eine verzweigte oder geradkettige, gesättigte oder ungesättigte Alkylgruppe mit 5 bis 21 C-Atomen sein kann, mit der Maßgabe, daß R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> und R<sup>5</sup> nicht gleichzeitig Wasserstoff sind, steht, 65

AO für eine C<sub>2</sub>—C<sub>4</sub>-Alkylenoxydeinheit steht,

m, n, o und p gleich oder verschieden sein können und für eine Zahl von 1 bis 60, vorzugsweise 1 bis 30,

insbesondere 3 bis 12, stehen,  
enthalten.

12. Verfahren zur Herstellung eines festen schäumenden Wasch- und Reinigungsmittels mit hohem Schüttgewicht, worin ein Vorgemisch aus Waschmittelbestandteilen hergestellt und verpreßt wird, wobei man feste und flüssige Waschmittelbestandteile einsetzt und als feste Bestandteile Aniontenside, Buildersubstanzen und Alkalisierungsmittel und als flüssige Bestandteile Niotenside einsetzt, dadurch gekennzeichnet, daß die Niotenside mehr als 50 Gew.-% Fettsäurealkylesteralkyloxyate mit den Formeln I oder II

